

BEST AVAILABLE COPY

XP-002291647

AN - 2004-443653 [42]
AP - JP20020255562 20020830
CPY - MITN
DC - A14 A41 A89 E15 G06 V08
DR - 0460-S 0460-U 0895-S 0895-U 1013-S 1013-U
FS - CPI;EPI
IC - C07C67/08 ; C07C69/013 ; C07C69/54
MC - A01-D10B A02-C A04-F06B A12-L02E E05-B02 E05-B03 E07-D05 E09-C01
E10-A03 G06-D04 G06-F03C
- V08-A01D V08-A04B
M3 - [01] A313 A960 C107 C710 G010 G100 K0 K6 K610 K7 K751 K8 K810 K899
M280 M320 M411 M510 M520 M531 M540 M630 M782 M904 M905 Q122 Q347 R023;
RA1EUW-K RA1EUW-M
- [02] C101 C107 C500 C710 C801 C802 C804 C806 C807 G010 G100 K0 K6 K610
K7 K751 K8 K810 K899 M280 M320 M411 M510 M520 M531 M540 M640 M782 M904
M905 Q122 Q347 R023; R13534-K R13534-M
- [03] C107 G010 G019 G100 K0 K6 K610 M1 M121 M143 M280 M320 M414 M510
M520 M532 M540 M782 M904 M905 Q122 Q347 R023; R05283-K R05283-M
- [04] C101 C107 C500 C710 C801 C802 C804 C806 C807 G020 G221 K0 K6 K610
K7 K751 K8 K810 K899 M280 M320 M411 M510 M520 M531 M540 M782 M904 M905
Q122 Q347 R023; RA5O43-K RA5O43-M
- [05] C107 G010 G100 K0 K6 K610 K7 K751 M210 M211 M273 M281 M320 M414
M510 M520 M531 M540 M782 M904 M905 Q122 Q347 R023; RA30ID-K RA30ID-M
- [06] C108 F011 F012 F014 F016 F017 F019 F433 H2 H211 H4 H401 H421 H8
K0 K8 K850 L7 L750 M210 M211 M240 M283 M320 M413 M510 M521 M530 M540
M782 M904 M905 Q122 Q347 R023; R14482-K R14482-M RA0099-K RA0099-M
- [07] G031 G038 G740 H7 H721 J0 J011 J2 J261 M210 M211 M213 M232 M240
M262 M281 M320 M415 M510 M520 M530 M541 M720 M904 M905 N104 N163 N209
N224 N241 N318 N342 N421 N422 N513 Q110 Q347 Q431 Q432; 03624;
RA2OUK-K RA2OUK-P
- [08] G001 G002 G010 G011 G012 G013 G020 G021 G022 G029 G030 G031 G034
G036 G038 G039 G040 G050 G060 G111 G221 G553 G563 G740 H401 H402 H403
H404 H405 H481 H482 H483 H484 H601 H602 H603 H604 H608 H609 H661 H662
H663 H681 H682 H683 H685 H689 H7 H721 J0 J011 J2 J261 M113 M115 M116
M123 M125 M126 M132 M135 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221
M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M262 M280 M281 M282 M283
M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M334
M340 M342 M343 M344 M349 M352 M353 M362 M373 M391 M392 M393 M414 M415
M510 M520 M530 M531 M541 M542 M720 M904 M905 N104 N163 N209 N224 N241
N318 N342 N421 N422 N513 Q110 Q347 Q431 Q432; 03624; 0127-89201-K
0127-89201-P
- [09] G031 G740 J5 J561 M280 M320 M415 M510 M520 M530 M541 M730 M904
M905 Q347; 03624; R23734-K R23734-S
- [10] H7 H721 J0 J011 J1 J171 M210 M213 M232 M262 M281 M320 M416 M730
M904 M905 M910 Q347; R00460-K R00460-S; 0460-S 0460-U
- [11] A103 A910 M210 M211 M250 M281 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620
M730 M904 M905 Q347; R09973-K R09973-S
- [12] F000 F113 M280 M320 M413 M510 M521 M530 M540 M730 M904 M905 M910
Q347; R00895-K R00895-S; 0895-S 0895-U
- [13] H1 H103 H181 M210 M212 M273 M283 M320 M416 M620 M730 M904 M905
M910 Q347; R01013-K R01013-S; 1013-S 1013-U

BEST AVAILABLE COPY

S1627 S1605

- [003] 2004 ; G4104 G4091 G0384 G0260 G0022 D01 D05 D07 D10 D12 D26 D13 D17 D38 D63 D51 D53 D58 F41 F89 D93 ; H0271 ; L9999 L2471
- [004] 2004 ; ND03
- [005] 2004 ; D01 D32 F16 D61-R D20 D18 D78 O- 6A N- 5A D90 F21 ; C999 C191 ; C999 C293
- [006] 2004 ; D19 D18 D33 D76 D50 D61-R D93 F21 N- 5A O- 6A AI 3A F16 ; C999 C191 ; C999 C293
- [007] 2004 ; D01 D11 D10 D14 D13 D31 D76 D50 D66 D41 D89 F27 F26 ; C999 C191 ; C999 C293
- [008] 2004 ; D01 D11 D10 D19 D18 D31 D76 D50 D87 N- 5A O- 6A ; C999 C191 ; C999 C293
- [009] 2004 ; D01 D19 D18 D32 D76 D50 D92 F08 F07 F79 ; C999 C191 ; C999 C293

JP 2004 91402 A 2004.3.25

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-91402

(P2004-91402A)

(43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C 07 C 67/08

C 07 C 67/08

4 H 0 0 6

C 07 C 69/013

C 07 C 69/013

C

C 07 C 69/54

C 07 C 69/54

B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2002-255562 (P2002-255562)

(22) 出願日 平成14年8月30日 (2002. 8. 30)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

(74) 代理人 100117891

弁理士 永井 隆

(72) 発明者 古川 喜久夫

茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

(72) 発明者 角田 稔

茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

(72) 発明者 西村 喜男

茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アダマンチルアクリレート類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アダマンチルアクリレート類を 2-アダマンタノン類から合成するに際し、(メタ)アクリル酸ハライドを原料とすることなく、容易にかつ安定に高収率で製造することのできる方法を提供する。

【解決手段】 2-アダマンタノン類を、重合禁止剤の存在下、グリニャール化合物及び/又は有機リチウム化合物とアクリル酸化合物とを反応させてアダマンチルアクリレート類を製造する。

(2)

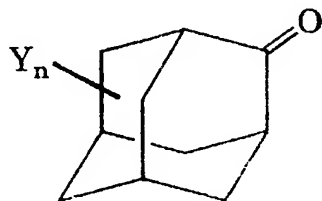
JP 2004 91402 A 2004.3.25

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)で示される2-アダマンタノン類を、重合禁止剤の存在下、式(2)または式(3)で示される少なくとも1種の有機金属化合物と式(4)または式(5)で示される少なくとも1種のアクリル酸化合物と反応させることを特徴とする式(6)で示されるアダマンチルアクリレート類の製造方法。

【化1】



(1)

10

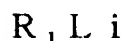
(式中、Yは水素原子、アルキル基、ハロゲン含有アルキル基、ヒドロキシ基、ハロゲン基、又は、ヒドロキシ基、ハロゲン基若しくはエーテル基を有するヒドロカルビル基を示し、nは1～14の整数を示す。)

【化2】



(2)

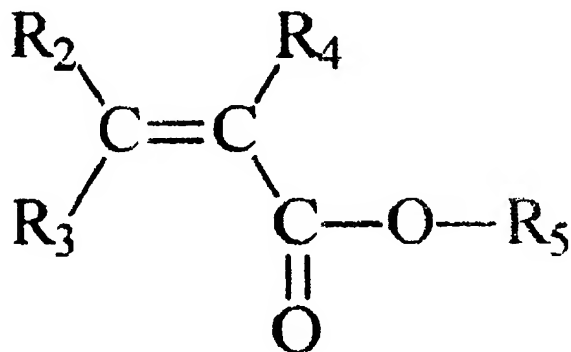
20



(3)

(式中、 R_1 は炭化水素基、ハロゲン含有アルキル基、Xはハロゲン原子を示す。)

【化3】

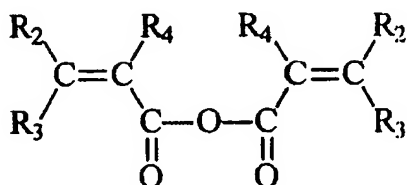


(4)

30

(式中、 $R_2 \sim R_4$ は水素原子、アルキル基、ハロゲン基、ハロゲン含有アルキル基、 R_5 はアルキル基を示す。)

【化4】



(5)

40

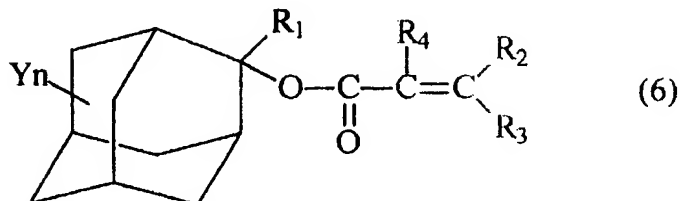
50

(3)

JP 2004 91402 A 2004.3.25

(式中、 $R_2 \sim R_4$ は前記と同様。)

【化5】



10

(式中、 $R_1 \sim R_4$ 、Y、及びnは前記と同様。)

【請求項2】

重合禁止剤がニトロソ基を有することを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】

ニトロソ基を有する重合禁止剤が、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシビペリジーン-1-オキシル、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩、N-ニトロソ-N-(1-ナフチル)ヒドロキシルアミンアンモニウム塩、N-ニトロソジフェニルアミンおよびN-ニトロソ-N-メチルアニリンからなる群から選ばれる少なくとも1種類である請求項2記載の製造方法。

20

【請求項4】

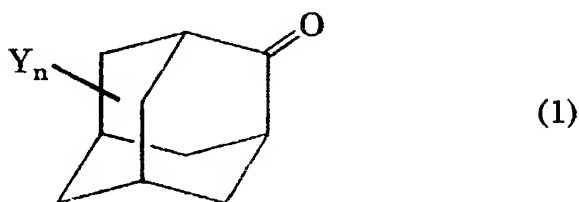
重合禁止剤を、式(4)及び/又は(5)のアクリル酸化合物に対して0.00001~0.1重量部使用する請求項3記載の製造方法。

【請求項5】

式(1)で示される2-アダマンタノン類を、式(2)または式(3)で示される少なくとも1種の有機金属化合物と式(4)または式(5)で示される少なくとも1種のアクリル酸化合物と反応させることを特徴とする式(6)で示されるアダマンチルアクリレート類の製造方法(但し、Yが水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、又はハロゲン基のとき、 R_1 が炭化水素基のとき、 R_2 が水素原子のとき、および $R_3 \sim R_4$ が水素原子またはアルキル基であるときを除く。)。

30

【化6】



(式中、Yは水素原子、アルキル基、ハロゲン含有アルキル基、ヒドロキシル基、ハロゲン基、又は、ヒドロキシル基、ハロゲン基若しくはエーテル基を有するヒドロカルビル基を示し、nは1~14の整数を示す。)

40

【化7】

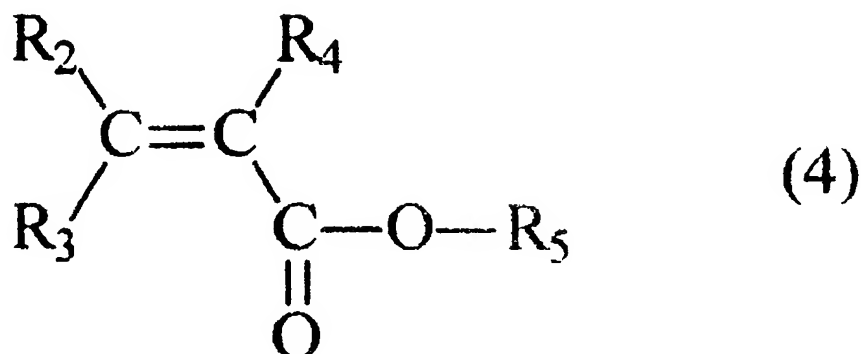


(式中、 R_1 は炭化水素基、ハロゲン含有アルキル基、Xはハロゲン原子を示す。)

(4)

JP 2004 91402 A 2004.3.25

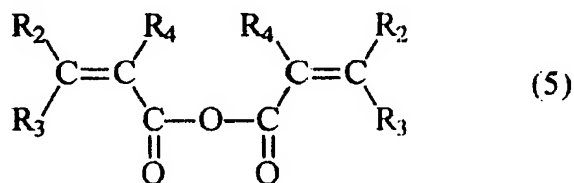
【化 8】



10

(式中、 $R_2 \sim R_4$ は水素原子、アルキル基、ハロゲン基、ハロゲン含有アルキル基、 R_5 はアルキル基を示す。)

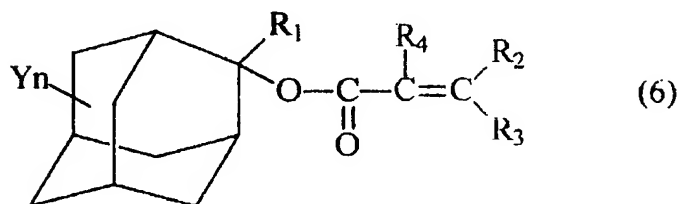
【化 9】



20

(式中、 $R_2 \sim R_4$ は前記と同様。)

【化 10】



30

(式中、 $R_1 \sim R_4$ 、Y、及びnは前記と同様。)

【請求項 6】

式(1)の2-アダマンタノン類が2-アダマンタノンである請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

40

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、K₁FおよびA₁F、F2エキシマレーザ用レジスト原料や、X線、電子ビーム、EUV(極端紫外光)用各種レジスト原料や、高機能性ポリマー原料として注目を集めているアダマンチルアクリレート類の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート類は、そのエステル構造に対応する部分を有する2-アダマンタノン誘導体を出発原料とする場合、一般的には通常、2-アダマンタノン誘導体を2-アルキル-2-アダマンタノール誘導体に変え、その2-ア

50

(5)

JP 2004 91402 A 2004.3.25

ルキル-2-アダマンタノール誘導体を(メタ)アクリル酸あるいは(メタ)アクリル酸ハライドなどと反応させることによって製造していた。

【0003】

K. Nozakaki et al., Jpn. J. Appl. Polym. Sci. 35, 528 (1996) には、2-メチル-2-アダマンタノールとメタクリロイルクロリドとのエステル化反応により、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートとを合成することが記載されている。また、特開2000-229911号公報には、2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレートの合成に際し、対応する2-アルキル-2-アダマンタノール誘導体に(メタ)アクリロイルクロリドを反応させることが記載されている。また、特開2000-309558号公報には、対応する2-アルキル-2-アダマンタノール誘導体またはその金属塩と(メタ)アクリル酸ハライドとを反応させることが記載されている。

10

【0004】

さらに特開平10-182552号公報では、第3級アルコールエステルの製造の際に、第3級アルコールを分離、精製することなく、ケトン化合物を有機金属化合物の存在下でカルボン酸ハライドと反応させる方法が記載されている。しかしながら、エステル化試薬として使用される(メタ)アクリル酸ハライドは、高価で取扱いが困難である、除去が困難な副生物が多いという欠点がある。また、(メタ)アクリル酸ハライドを用いると副生成物としてアルキルアダマンチルハロゲン化合物が生成し、蒸留生成の際に酸を発生し、目的物質である2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート類を分解してしまい収率が著しく低下するなどの欠点がある。

20

【0005】

特開2001-97924号公報では、アルキルアダマンチルハロゲン化合物を含む2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート類とアルカリ化合物と接触させることにより、アルキルアダマンチルハロゲン化合物を蒸留生成に影響を与えない物質にすることにより、収率低下を防ぐことを記載している。また、特開2000-229911号公報では、ベンゾイルクロリドまたは三塩化リンと(メタ)アクリル酸とを反応させた酸クロリドを用いることにより2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート類を高収率で製造する方法を提供している。しかしながら、酸ハライドを用いるには特別な工夫を要するため、酸ハライドを用いない、工業的に実施が容易なアダマンチルアクリレート類を高収率で製造することができ製造方法の開発が望まれていた。

30

【0006】

特開2002-241342号公報では、2-アダマンタノン類を有機金属化合物の存在下で(メタ)アクリル酸エステルまたは(メタ)アクリル酸無水物とを反応させる方法がある。この方法では、十分に高い反応収率で目的のアダマンチル(メタ)アクリレート類が得られる。しかしながら、副生成物としてアクリル酸化合物の重合物が生成する。副生した重合物は、後述する水洗処理時に析出して分液を困難にし、また蒸留精製や晶析が困難になり取り出し収率を低下させるなど精製工程を困難にする要因となる。

【0007】

【課題を解決するための手段】

40

本発明の目的は、アダマンチルアクリレート類を2-アダマンタノン類から合成するに際し、(メタ)アクリル酸ハライドを原料とすることなく、また重合禁止剤を用いることにより重合物の副生を抑え、容易にかつ安定に高収率で製造することのできる方法を提供することにある。

【0008】

本発明者らは、上記課題について鋭意研究を重ねた結果、アクリル酸エステル類及び／又はアクリル酸無水物類を用いて、2-アダマンタノン類からアダマンチルアクリレート類を重合物の副生を抑えながら効率よく製造できることを見出し本発明に到達した。

【0009】

すなわち、本発明は、式(1)で示される2-アダマンタノン類を、重合禁止剤の存在下

50

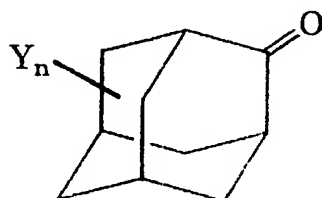
(6)

JP 2004 91402 A 2004.3.25

、式(2)または式(3)で示される少なくとも1種の有機金属化合物と式(4)または式(5)で示される少なくとも1種のアクリル酸化合物と反応させることを特徴とする式(6)で示されるアダマンチルアクリレート類の製造方法に関するものである。

【0010】

【化11】



(1)

10

(式中、Yは水素原子、アルキル基、ハロゲン含有アルキル基、ヒドロキシ基、ハロゲン基、又は、ヒドロキシ基、ハロゲン基若しくはエーテル基を有するヒドロカルビル基を示し、nは1～14の整数を示す。)

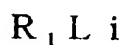
【0011】

【化12】



(2)

20

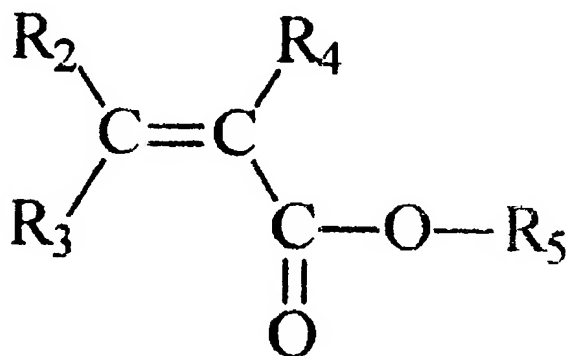


(3)

(式中、 R_1 は炭化水素基、ハロゲン含有アルキル基、Xはハロゲン原子を示す。)

【0012】

【化13】



(4)

30

(式中、 $R_2 \sim R_4$ は水素原子、アルキル基、ハロゲン基、ハロゲン含有アルキル基、 R_5 はアルキル基を示す。)

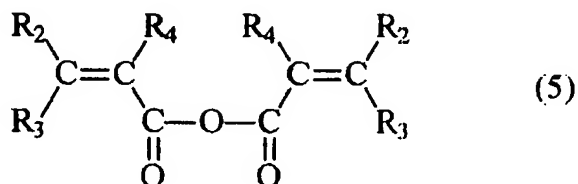
【0013】

【化14】

40

(7)

JP 2004 91402 A 2004.3.25

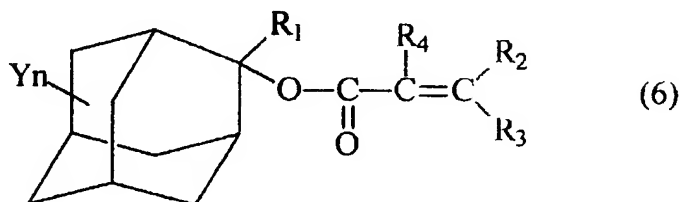


(式中、 $R_2 \sim R_4$ は前記と同様。)

【 0 0 1 4 】

【化 1 5】

10



(式中、 $R_1 \sim R_4$ 、 Y 、及び n は前記と同様。)

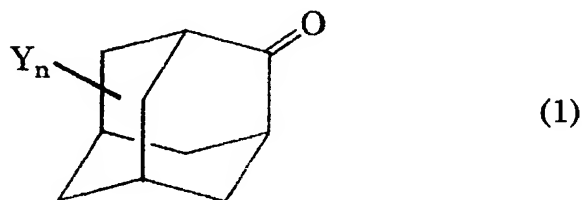
【 0 0 1 5 】

20

また、本発明は、式（１）で示される２－アダマンタノン類を、式（２）または式（３）で示される少なくとも１種の有機金属化合物と式（４）または式（５）で示される少なくとも１種のアクリル酸化合物と反応させることを特徴とする式（６）で示されるアダマンチルアクリレート類の製造方法（但し、Ｙが水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、又はハロゲン基のとき、 R_1 が炭化水素基のとき、 R_2 が水素原子のとき、および $R_3 \sim R_4$ が水素原子またはアルキル基であるときを除く。）に関するものである。

【 0 0 1 6 】

【化 1 6】



(式中、Yは水素原子、アルキル基、ハロゲン含有アルキル基、ヒドロキシル基、ハロゲン基、又は、ヒドロキシル基、ハロゲン基若しくはエーテル基を有するヒドロカルビル基を示し、nは1～14の整数を示す。)

【 0 0 1 7 】

【化 1 7】

40



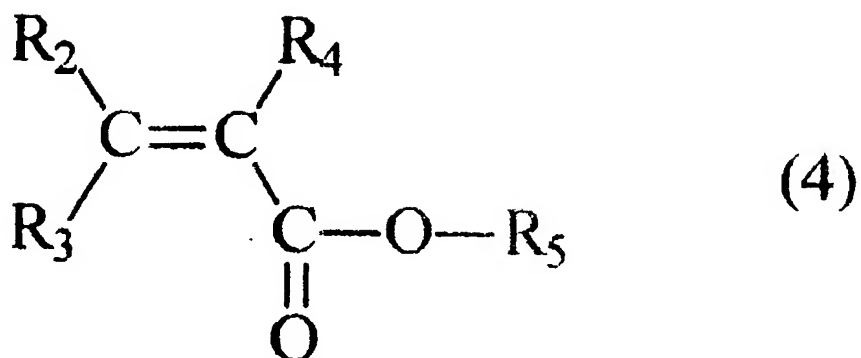
(式中、R₁は炭化水素基、ハロゲン含有アルキル基、Xはハロゲン原子を示す。)

【 0 0 1 8 】

【化 1 8】

(8)

JP 2004 91402 A 2004.3.25

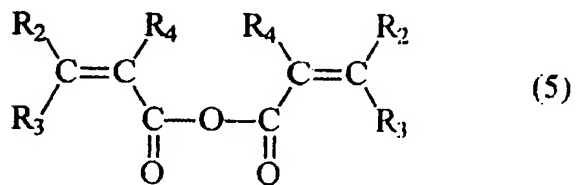


10

(式中、 $R_2 \sim R_4$ は水素原子、アルキル基、ハロゲン基、ハロゲン含有アルキル基、 R_5 はアルキル基を示す。)

【0019】

【化19】

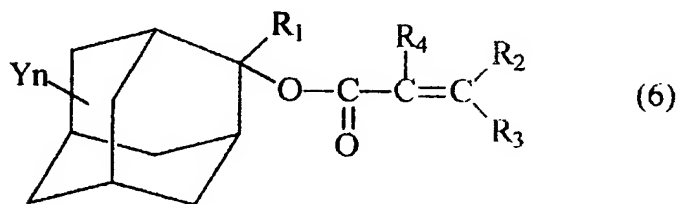


20

(式中、 $R_2 \sim R_4$ は前記と同様。)

【0020】

【化20】



30

(式中、 $R_1 \sim R_4$ 、Y、及びnは前記と同様。)

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明の原料である2-アダマンタノン類(2-アダマンタノン及びその誘導体)は下記式(1)で表される。

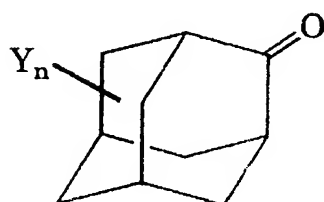
40

【0022】

【化21】

(9)

JP 2004 91402 A 2004.3.25



(1)

【0023】

式中、Yは水素原子、アルキル基、ハロゲン含有アルキル基（以下、ハロアルキル基と称する。）、ヒドロキシル基、またはハロゲン原子を示す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、アミル基などの炭素数1～10のアルキル基であるのが好ましい。ハロアルキル基としては、トリフルオロメチル基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。ヒドロキシル基やハロゲン基やエーテル基などの官能基を有するヒドロカルビル基として、2-ヒドロキシイソプロピル基や1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシイソプロピル基などが挙げられる。nは1～14の整数を示す。複数のYが存在する場合、これらは同一でも異なってもよい。2-アダマンタノン類としては、2-アダマンタノンが特に好ましい。

10

【0024】

本発明では有機金属化合物として、式(2)で示されるグリニャール化合物及び／又は式(3)で示される有機リチウム化合物を用いる。

20

【0025】

【化22】



【0026】

式(2)および式(3)におけるR₁は、炭化水素基、好ましくは炭素数1～10の脂肪族、脂環族、または芳香族炭化水素基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基である。また、Xは、ハロゲンとして塩素、臭素、ヨウ素が例示される。具体的なグリニャール化合物としては、C₂H₅MgBr、C₄H₉MgBr、C₆H₅MgBrが、有機リチウム化合物としては、C₂H₅Li、C₄H₉Li、C₆H₅Liが挙げられる。

30

【0027】

グリニャール化合物および有機リチウム化合物を添加する際の溶媒としては、テトラヒドロフランやジエチルエーテルなどのエーテル類、ヘキサンやヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、クメンなどの芳香族炭化水素化合物、四塩化炭素やジクロロメタンなどのハロゲン化合物が挙げられるが、反応に不活性ならばそれらに限定されるものではない。

40

【0028】

グリニャール化合物および有機リチウム化合物は、原料の2-アダマンタノン類に対してそれぞれ1～10当量、好ましくは1～2当量の範囲の量で使用する。グリニャール化合物および有機リチウム化合物を添加する際、添加方法および添加速度に特に規定はないが、通常、反応温度に異常昇温が生じない程度の速度で添加するのが好ましい。

【0029】

本発明ではアクリル酸化合物として、下記式(4)で表されるアクリル酸エステル類及び／又は下記式(5)で表されるアクリル酸無水物類を用いる。

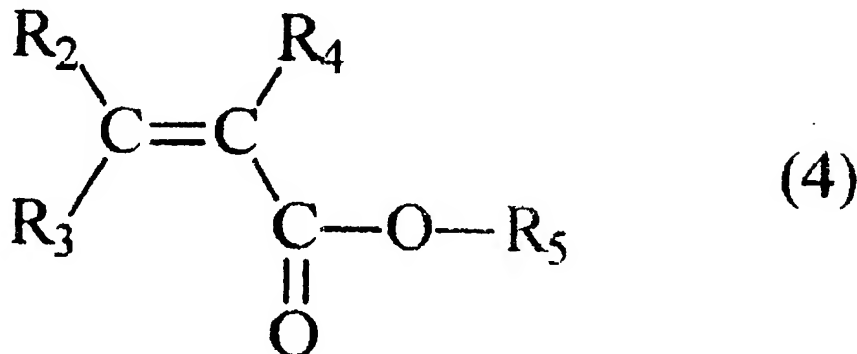
50

(10)

JP 2004 91402 A 2004.3.25

【 0 0 3 0 】

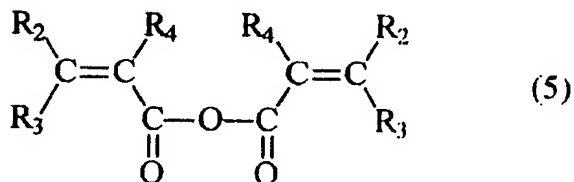
【 化 2 3 】



10

【 0 0 3 1 】

【 化 2 4 】



20

【 0 0 3 2 】

式 (4) 及び (5) において、 $R_2 \sim R_4$ は水素原子、ハロゲン基、アルキル基、またはハロアルキル基を表す。アルキル基としては、メチル基、エチル基のような炭素数 1～4 のアルキル基が例示される。ハロゲン基としては、フッ素基が例示される。ハロアルキル基としては、トリフルオロメチル基が例示される。 $R_2 \sim R_4$ としては水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基が好ましい。 R_5 はアルキル基、好ましくはメチル基、エチル基のような炭素数 1～6 のアルキル基を示す。アクリル酸エステル類の具体例としては、アクリル酸やメタクリル酸のメチルエステル、エチルエステル、iSOPロビルエステル、トリフルオロアクリル酸メチル、トリフルオロアクリル酸エチル、トリフルオロアクリル酸イソプロピル、トリフルオロアクリル酸-セブチル、ペンタフルオロメタクリル酸メチル、ペンタフルオロメタクリル酸エチル、ペンタフルオロメタクリル酸イソプロピル、ペンタフルオロメタクリル酸-セブチル、2-フルオロアクリル酸メチル、2-フルオロアクリル酸エチル、2-フルオロアクリル酸イソプロピル、2-フルオロアクリル酸-セブチル、2-(トリフルオロメチル)アクリル酸メチル、2-(トリフルオロメチル)アクリル酸エチル、または2-(トリフルオロメチル)アクリル酸イソプロピル、2-(トリフルオロメチル)アクリル酸-セブチルが挙げられる。アクリル酸無水物類の具体例としては、無水アクリル酸、無水メタクリル酸、無水ヘルフルオロアクリル酸、無水ヘルフルオロメタクリル酸、2, 2'-ジフルオロアクリル酸無水物、2-フルオロアクリル酸無水物、2-トリフルオロメチルアクリル酸無水物などが挙げられる。

30

40

【 0 0 3 3 】

アクリル酸化合物の添加量は、原料の2-アダマンタノン類に対して1～100当量、好ましくは1～20当量である。1当量より少ないと収率が低下し、100当量より多いと益効率の低下や精製が困難になる。

【 0 0 3 4 】

50

(11)

JP 2004 91402 A 2004.3.25

アクリル酸化合物を添加する際、添加方法および添加速度は特に制限されない。例えば、グリニャール化合物及び／又は有機リチウム化合物を添加する前に、反応溶液中に予め仕込んでおいてもよいし、またグリニャール化合物及び／又は有機リチウム化合物を添加する際に同時添加してもよいが、通常、グリニャール化合物及び／又は有機リチウム化合物を添加した後、アクリル酸化合物を添加することが好ましい。

【0035】

本発明では、重合禁止剤として、ニトロソ基を有する重合禁止剤が有効である。特に、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシド、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩、N-ニトロソ-N-(1-ナフチル)ヒドロキシルアミンアンモニウム塩、N-ニトロソジフェニルアミン、N-ニトロソ-N-メチルアニリンの重合禁止効果が高い。

【0036】

また、前記の重合禁止剤以外に、他の重合禁止剤を共存させるとより効果が高まる場合がある。そのような重合禁止剤として、ニトロソナフトール、p-ニトロソフェノール、N, N'-ジメチル-p-ニトロソアニリンなどのニトロソ化合物、フェノチアジン、メチレンブルー、2-メルカプトベンゾイミダゾールなどの含硫黄化合物、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、4-ヒドロキシジフェニルアミン、アミノフェノールなどのアミン類、ヒドロキシキノリン、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、p-ベンゾキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテルなどのキノン類、メトキシフェノール、2, 4-ジメチル-6-セーブチルフェノール、カテコール、3-スーブチルカテコール、2, 2-メチレンビス-(6-セーブチル-4-メチルフェノール)などのフェノール類、N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド類、シクロヘキサジオキシム、p-キノンジオキシムなどのオキシム類、ジアルキルチオジプロピネート類などが挙げられる。一方、これらの重合禁止剤を単独で用いても、重合禁止効果はほとんどみられない。

【0037】

添加する重合禁止剤量として、アクリル酸化合物に対して、0.00001~0.1重量部、好ましくは0.0001~0.02重量部を使用する。それ以上少ないと、重合禁止効果が現れず、またそれより多くても、重合禁止効果は向上しない。

【0038】

重合禁止剤を添加する際、添加方法および添加速度に特に規定はない。例えば、グリニャール化合物および有機リチウム化合物を添加する前に、反応溶液中に予め仕込んでおいてもよいが、通常、アクリル酸化合物を添加する際に同時、あるいはその直前または直後に添加するのが望ましい。添加方法として、重合禁止剤をアクリル酸化合物中に溶解させて添加してもよいし、またアクリル酸化合物の投入口とは別の投入口から重合禁止剤を添加してもよい。添加する際に、溶媒に溶解させてもよいし、またそのまま添加してもよい。

【0039】

本発明における反応温度は、-70℃~200℃、好ましくは-50℃~100℃で行う。-70℃より低いと反応速度が低下し、200℃より高いと反応の制御が困難になることや副反応が進行して収率が低下する。また、グリニャール化合物及び／又は有機リチウム化合物の添加時およびその後の反応温度とアクリル酸エステル類及び／又はアクリル酸無水物類の添加時およびその後の反応温度は同一でも異なってもよいし、また、加熱あるいは冷却などの操作により-70℃~200℃の範囲内で変化させてもよい。

【0040】

本発明のエステル化での反応時間として、0.5~1000時間、好ましくは1~100時間必要である。反応時間は反応温度に依存し、所望の収率などに依りて決定されるので、上記の範囲に限定されるものではない。

【0041】

本発明のアグマンチルアクリレート類について、式(6)中のR₁は、式(2)のグリニ

10

20

30

40

50

(12)

JP 2004 91402 A 2004.3.25

ャール化合物の R_1 、および式(3)の有機リチウム化合物の R_1 と対応している。また、式(6)中の R_2 は、式(4)のアクリル酸エステル類の R_2 、及び式(5)のアクリル酸無水物類の R_2 と対応している。

【0042】

本発明では、以上の条件でも十分に高い反応収率を目的の2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート類が得られるが、更に反応溶液中にアミン類が存在しているとより高収率で目的物質が得られる。すなわち、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*i*-ソ-プロピルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*i*-ソ-ブチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、ジフェニルアミン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5,1,5-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-5,ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンなどのアミン類が挙げられるが、特にトリエチルアミンでの効果が高い。

【0043】

アミン類に加えて、さらにアニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、トルイジン、アニシジン、クロロアニリン、ブromoアニリン、ニトロアニリン、アミノ安息香酸などのアニリン類、ピリジン類、ピロール類、キノリン類、ピペリジン類などの含窒素複素環式化合物類、ナトリウムメトキシド、リチウムメトキシドなどの金属アルコキシド類、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化トリメチル-*n*-プロピルアンモニウムなどの水酸化第四アンモニウム類、硫酸エチルアンモニウム、硝酸トリメチルアンモニウム、塩化アニリニウムなどのアミンの硫酸塩、硝酸塩、塩化物など、炭酸水素ナトリウムなどの無機塩基が反応溶液中に存在していてもよい。

【0044】

存在するアミン類の量は、原料の2-アダマンチノン類に対して、添加しない場合の0当量を含め、0~100等量、好ましくは0.000001~10当量、より好ましくは0.01~2当量を添加する。それより多くても収率向上の効果は変わらない。

【0045】

アミン類を添加する際、添加方法および添加速度に特に規定はない。例えば、グリニャール化合物および有機リチウム化合物を添加する前に、反応溶液中に予め仕込んでおいてもよいし、またグリニャール化合物および有機リチウム化合物を添加した後で、(メタ)アクリル酸無水物を添加する前に添加してもよいし、(メタ)アクリル酸無水物を添加する際に同時添加してもよい、また(メタ)アクリル酸無水物を添加した後に添加してもよい。

【0046】

反応終了後においては、反応液を水洗処理することにより、グリニャール化合物および有機リチウム化合物由来のマグネシウム塩およびリチウム塩が除去される。このとき、洗浄水中に塩化ナトリウムや炭酸水素ナトリウム等、適当な無機塩が含まれていてもよい。また、未反応のアクリル酸無水物類をアルカリ洗浄により除去する。アルカリ洗浄には、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム溶液、アンモニア水などが挙げられるが、用いるアルカリ成分に特に規定はない。また、金属不純物を除去するために、酸洗浄しても良い。酸洗浄には、塩酸水溶液、硫酸水溶液、リン酸水溶液などの無機酸およびシュウ酸水溶液などの有機酸が挙げられるが、塩酸は僅かでも残留すると蒸留精製時に目的物質を分解させるため、通常、塩酸以外の無機酸を用いることが望ましい。

【0047】

また、洗浄に際し、生成したアダマンチルアクリレート類の物性に依りて、反応液に有機溶媒を添加してもよい。添加する有機溶媒は、反応と同一のものを使用することでもでき、異なったものを使用することでもできるが、通常、水との分離がよい極性の小さい溶媒を用いることが望ましい。このようにして得られたアダマンチルアクリレート類は、有機層から蒸留、濃縮、過、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の公知方法で分離精製される。

10

20

30

40

50

(13)

JP 2004 91402 A 2004.3.25

【0048】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0049】

実施例1

5.0gの2-アダマンタノンおよび50mLのテトラヒドロフラン（THF）を3口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、エチレングリコール／水にて-25℃まで冷却した。次いで、フラスコの内容物を-25～-20℃で保ちながら、35mL（2-アダマンタノンに対して1.2当量）のメチルリチウムのエーテル溶液をゆっくりと滴下した。滴下の完了後、さらに1時間にわたって を継続し、その後、10gのメタクリル酸メチル（2-アダマンタノンに対して3当量）をゆっくりと滴下した。その後、フラスコをシリコンバスに浸して、反応温度55℃にて4.5時間、反応させた。

10

【0050】

反応終了後、反応液に25mLのヘキサンを添加し、さらに25mLの飽和食塩水を添加し、十分に した。反応溶液を分液し、有機層を純水20mLで2回洗浄した。得られた有機層を濃縮し、溶媒および未反応のメタクリル酸メチルを除去し、粗生成物を得た。この粗生成物をシリカゲルカラムで精製したところ、GC-MS分析および¹H NMR分析から、7.4g（収率96%）の純粋な2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートが得られた。

20

【0051】

実施例2

5.0gの2-アダマンタノンおよび50mLのテトラヒドロフラン（THF）を3口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、エチレングリコール／水にて-25℃まで冷却した。次いで、フラスコの内容物を-25～-20℃で保ちながら、18mL（2-アダマンタノンに対して1.2当量）のメチルマグネシウムブロミドのエーテル溶液をゆっくりと滴下した。滴下の完了後、さらに1時間にわたって を継続し、その後、10gのメタクリル酸メチル（2-アダマンタノンに対して3当量）をゆっくりと滴下した。その後、フラスコをシリコンバスに浸して、反応温度60℃にて6時間、反応させた。

【0052】

30

反応終了後、反応液に25mLのヘキサンを添加し、さらに25mLの飽和食塩水を添加し、十分に した。反応溶液を分液し、有機層を純水20mLで2回洗浄した。得られた有機層を濃縮し、溶媒および未反応のメタクリル酸メチルを除去し、粗生成物を得た。この粗生成物をシリカゲルカラムで精製したところ、6.9g（収率88%）の純粋な2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートが得られた。

【0053】

実施例3

5.0gの2-アダマンタノンおよび50mLのテトラヒドロフラン（THF）を3口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、エチレングリコール／水にて-25℃まで冷却した。次いで、フラスコの内容物を-25～-20℃で保ちながら、35mL（2-アダマンタノンに対して1.2当量）のメチルリチウムのエーテル溶液をゆっくりと滴下した。滴下の完了後、さらに1時間にわたって を継続し、その後、10gの無水メタクリル酸（2-アダマンタノンに対して2当量）をゆっくりと滴下した。その後、フラスコをシリコンバスに浸して、反応温度55℃にて3時間、反応させた。

40

【0054】

反応終了後、反応液に25mLのヘキサンを添加し、さらに25mLの飽和食塩水を添加し、十分に した。反応溶液を分液し、有機層に5重量%水酸化ナトリウム水溶液20mLを添加し、十分に して未反応の無水メタクリル酸を除去した。さらに、純水20mLで2回洗浄した。得られた有機層を濃縮し、溶媒を除去し、粗生成物を得た。この粗生成物をシリカゲルカラムで精製したところ、GC-MS分析および¹H NMR分析が

50

(14)

JP 2004 91402 A 2004.3.25

ら、7.1g (収率90%)の純粋な2-メチル-2-アデマンチルメタクリレートが得られた。

【0055】

実施例4

5.0gの2-アデマンタノンおよび50mLのテトラヒドロフラン (THF) を3口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、エチレングリコール/水にて-25℃まで冷却した。次いで、フラスコの内容物を-25~-20℃で保ちながら、13mL (2-アデマンタノンに対して1.2当量) のメチルマグネシウムブロミドのエーテル溶液をゆっくりと滴下した。滴下の完了後、さらに1時間にわたって を継続し、その後、10gの無水メタクリル酸 (2-アデマンタノンに対して2当量) をゆっくりと滴下した。その後、フラスコをシリコンバスに浸して、反応温度55℃にて3時間、反応させた。

【0056】

反応終了後、反応液に25mLのヘキサンを添加し、さらに25mLの飽和食塩水を添加し、十分に した。反応溶液を分液し、有機層に5重量%水酸化ナトリウム水溶液20mLを添加し、十分に して未反応の無水メタクリル酸を除去した。さらに、純水20mLで2回洗浄した。得られた有機層を濃縮し、溶媒を除去し、粗生成物を得た。この粗生成物をシリカゲルカラムで精製したところ、6.6g (収率85%)の純粋な2-メチル-2-アデマンチルメタクリレートが得られた。

【0057】

実施例5

5.0gの2-アデマンタノンおよび50mLのテトラヒドロフラン (THF) を3口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、エチレングリコール/水にて-25℃まで冷却した。次いで、フラスコの内容物を-25~-20℃で保ちながら、35mL (2-アデマンタノンに対して1.2当量) のメチルリチウムのエーテル溶液をゆっくりと滴下した。滴下の完了後、さらに1時間にわたって を継続し、その後、0.4gのトリエチルアミン (2-アデマンタノンに対して0.1当量) を添加した。その後、7.7gの無水メタクリル酸 (2-アデマンタノンに対して1.5当量) をゆっくりと滴下した。その後、フラスコをシリコンバスに浸して、反応温度25℃にて1.5時間、反応させた。

【0058】

反応終了後、25mLのヘキサンを添加し、さらに25mLの飽和食塩水を添加し、十分に した。反応溶液を分液し、5重量%水酸化ナトリウム水溶液20mLを添加し、十分に して未反応の無水メタクリル酸を除去した。さらに、純水20mLで2回洗浄した。得られた有機層を濃縮し、溶媒を除去し、粗生成物を得た。この粗生成物をシリカゲルカラムで精製したところ、GC-MS分析および¹H NMR分析から、7.6g (収率97%)の純粋な2-メチル-2-アデマンチルメタクリレートが得られた。

【0059】

実施例6

5.0gの2-アデマンタノンおよび50mLのテトラヒドロフラン (THF) を3口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、エチレングリコール/水にて-25℃まで冷却した。次いで、フラスコの内容物を-25~-10℃で保ちながら、38mL (2-アデマンタノンに対して1.05当量) のメチルマグネシウムブロミドのエーテル溶液をゆっくりと滴下した。滴下の完了後、さらに1時間にわたって を継続し、その後、1.21gのトリエチルアミン (2-アデマンタノンに対して0.3当量) を添加した。その後、7.7gの無水メタクリル酸 (2-アデマンタノンに対して1.5当量) をゆっくりと滴下した。その後、フラスコをシリコンバスに浸して、反応温度25℃にて1.5時間、反応させた。

【0060】

反応終了後、25mLのヘキサンを添加し、さらに25mLの飽和食塩水を添加し、十分に した。反応溶液を分液し、次に5重量%水酸化ナトリウム水溶液20mLを添加し、十分に して未反応の無水メタクリル酸を除去した。さらに、純水20mLで2回洗

10

20

30

40

50

(15)

JP 2004 91402 A 2004.3.25

浄した。得られた有機層を濃縮し、溶媒を除去し、粗生成物を得た。この粗生成物をシリカゲルカラムで精製したところ、7.4g（収率95%）の純粋な2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートが得られた。

【0061】

実施例7

50gの2-アダマンタノンおよび400mLのテトラヒドロフラン（THF）を3口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、エチレングリコール／水にて-25℃まで冷却した。次いで、フラスコの内容物を-25～-20℃で保ちながら、320mL（2-アダマンタノンに対して1.05当量）のメチルリチウムのエーテル溶液をゆっくりと滴下した。滴下の完了後、さらに1時間にわたって を継続し、その後、67gのメタクリル酸メチル（2-アダマンタノンに対して2当量）をゆっくりと滴下した。また、重合禁止剤としてN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩を0.067g加えた。その後、フラスコをシリコンオイルに浸して、反応温度55℃にて6時間、反応させた。

【0062】

反応終了後、反応液に250mLのヘキサンを添加し、さらに250mLの純水を添加し、十分に した。反応溶液を分液し、有機層を純水250mLで2回洗浄した。得られた有機層を濃縮し、溶媒および未反応のメタクリル酸メチルを除去し、粗生成物80gを得た。この時点での反応収率は95%で、目的物質は組成物中に92%含まれており、重合物は3%含まれていた。この粗生成物を蒸留精製したところ、GC-MS分析および¹H NMR分析から、70g（蒸留収率94%）の2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートが得られた（純度98%以上）。

【0063】

実施例8

重合禁止剤としてN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩を0.067g、フェノチアジンを0.067g加えた以外は、上記の実施例7と同じ条件で2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートを合成した。その結果、反応収率は95%、粗生成物79g中に目的物質は93%含まれており、重合物は2%含まれていた。この粗生成物を蒸留精製したところ、71g（蒸留収率95%）の2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートが得られた（純度98%以上）。

【0064】

実施例9

重合禁止剤を使用しない以外は、実施例7と同じ条件で2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートを合成した。その結果、反応収率は95%と同じだったが、粗生成物中90gに目的物質は82%しか含まれておらず、13%が重合物であった。この粗生成物を蒸留精製したところ、得られた2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートは66g（蒸留収率89%）となり、実施例7と比べて低下した。

【0065】

実施例10

重合禁止剤をN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩の代わりにメチルヒドロキノンを用いた以外は、実施例7と同じ条件で2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートを合成した。その結果、収量は66g（蒸留収率89%）となった。

【0066】

実施例11

50gの2-アダマンタノンおよび1000mLのテトラヒドロフラン（THF）を3口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、エチレングリコール／水にて-25℃まで冷却した。次いで、フラスコの内容物を-25～-20℃で保ちながら、320mL（2-アダマンタノンに対して1.05当量）のエチルリチウムのエーテル溶液をゆっくりと滴下した。滴下の完了後、さらに1時間にわたって を継続し、その後、167gのメタクリル酸メチル（2-アダマンタノンに対して5当量）をゆっくりと滴下した。また、重合禁止剤としてN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩を0.334g加えた。そ

(16)

JP 2004 91402 A 2004.3.25

の後、フラスコをシリコンオイルに浸して、反応温度60℃にて10時間、反応させた。

【0067】

反応終了後、反応液に250mLのヘキサンを添加し、さらに250mLの純水を添加し、十分に撹拌した。反応溶液を分液し、有機層を2重量%硫酸水溶液250mL、純水250mLで2回洗浄した。得られた有機層を濃縮し、溶媒および未反応のメタクリル酸メチルを除去し、粗生成物97gを得た。この時点での反応収率は85%で、目的物質は粗生成物中に85%含まれており、ポリマーは13%含まれていた。この粗生成物を蒸留精製したところ、GC-MS分析および¹H NMR分析から、62g（蒸留収率88%）の2-エチル-2-アダマンチルメタクリレートが得られた（純度98%以上）。 10

【0068】

実施例12

重合禁止剤を使用しない以外は、実施例11と同じ条件で2-エチル-2-アダマンチルメタクリレートを合成した。その結果、反応収率は70%と低下し、粗生成物中に目的物質は50%しか含まれておらず、45%が重合物であった。この粗生成物を蒸留精製したところ、得られた2-エチル-2-アダマンチルメタクリレートは25g（蒸留収率60%）と実施例11と比べて低下した。

【0069】

実施例13

5.0gの2-アダマンタノンおよび50mLのテトラヒドロフラン（THF）を3口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、エチレングリコール/水にて-25℃まで冷却した。次いで、フラスコの内容物を-25～-20℃で保ちながら、32mL（2-アダマンタノンに対して1.05当量）のメチルリチウムのエーテル溶液をゆっくりと滴下した。滴下の完了後、さらに1時間にわたって撹拌を継続し、その後、重合禁止剤としてN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩を0.006g加え、6.3gの無水アクリル酸（2-アダマンタノンに対して1.5当量）および1.2gのトリエチルアミン（2-アダマンタノンに対して0.3当量）をゆっくりと滴下した。その後、室温にて3時間、反応させた。 20

【0070】

反応終了後、反応液に25mLのヘキサンを添加し、さらに25mLの純水を添加し、十分に撹拌した。反応溶液を分液し、有機層に5重量%水酸化ナトリウム水溶液20mLを添加し、十分に撹拌して未反応の無水アクリル酸を除去した。さらに、純水20mLで2回洗浄した。得られた有機層を濃縮し、溶媒を除去し、粗生成物を得た。この粗生成物をシリカゲルカラムで精製したところ、GC-MS分析および¹H NMR分析から、6.6g（収率90%）の純粋な2-メチル-2-アダマンチルアクリレートが得られた。 30

【0071】

実施例14

50gの2-アダマンタノンおよび500mLのテトラヒドロフラン（THF）を3口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、エチレングリコール/水にて-25℃まで冷却した。次いで、フラスコの内容物を-25～-20℃で保ちながら、130mL（2-アダマンタノンに対して1.05当量）のメチルマグネシウムブロミドのエーテル溶液をゆっくりと滴下した。滴下の完了後、さらに1時間にわたって撹拌を継続し、その後、77gの無水メタクリル酸（2-アダマンタノンに対して1.5当量）と12g（2-アダマンタノンに対して0.3当量）のトリエチルアミンを同時にゆっくりと滴下した。その後、重合禁止剤としてN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩を0.077g加えた。その後、フラスコをシリコンオイルに浸して、反応温度25℃にて1.5時間、反応させた。 40

【0072】

反応終了後、250mLのヘキサンを添加し、さらに250mLの純水を添加し、十分に撹拌した。反応溶液を分液し、次に5重量%水酸化ナトリウム水溶液200mLを添加し 50

(17)

JP 2004 91402 A 2004.3.25

、十分に して未反応の無水メタクリル酸を除去した。さらに、純水200mLで2回洗浄した。得られた有機層を濃縮し、溶媒を除去し、粗生成物79gを得た。この時点での反応収率は95%で、粗生成物中に目的物質は94%含まれており、重合物は1%含まれていた。この粗生成物を蒸留精製したところ、78g（蒸留収率98%）の2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート（純度98%）が得られた。

【0073】

実施例15

重合禁止剤を添加しない以外は実施例14と同様の操作を行った。その結果、粗生成物を取り出した時点での反応収率は95%と変わらなかったが、粗生成物中に含まれる重合物量が5%と多かった。この粗生成物を蒸留精製したところ、72g（蒸留収率97%）の2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート（純度98%）が得られた。

10

【0074】

【発明の効果】

本発明によると、エステル化反応をほぼ定量的に進行させることができ、かつ重合物を副生することなく、容易な精製により高純度アダマンチルアクリレート類を高収率で得ることができる。

(18)

JP 2004 91402 A 2004.3.25

フロントページの続き

(72)発明者 磯部 剛彦

茨城県つくば市和台2番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC21 AC41 AC48 BA51 BA94 BB11 BB12 BB15 BB25
BC10 BC30 BJ30 KA06 KC14